

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 8 日  
Date of Application:

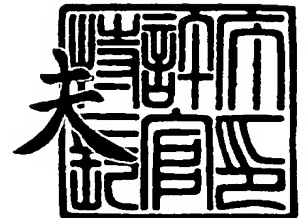
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 6 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 3 6 7 6 ]

出 願 人                      株式会社リコー  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 1 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0301703

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 5/147

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリアおよび現像剤

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 山口 公利

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 今橋 直樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 小番 昭宏

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 高橋 宏明

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

    【識別番号】 100116713

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 酒井 正己

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【プルーフの要否】 要

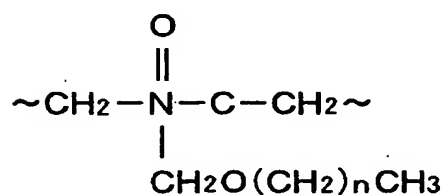
【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリアおよび現像剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が (i) 下記一般式で表される繰り返し単位を含むN-アルコキシアルキル化ポリアミドと、(ii) 少なくともシラノール基および／または加水分解可能な基を有するシリコンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂との被覆混合物から得られる架橋縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【化1】



$n=1\sim5$

【請求項2】 前記N-アルコキシアルキル化ポリアミドが、N-ブトキシメチル化ポリアミドであることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項3】 前記ポリアミドがアルコキシ化率20%～70%のN-アルコキシアルキル化ポリアミドであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項4】 前記被覆混合物中に触媒として沸点が100℃以上である固体有機酸を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項5】 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にメチロールメラミンを有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項6】 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にメチロールベンゾグアナミンを有することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の静電

潜像現像用キャリア。

【請求項 7】 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にフェノール樹脂を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 8】 印加電界 5 0 V / mm における電気抵抗率の  $\log R$  が 1 4 以上であり、2 5 0 V / mm における電気抵抗率の  $\log R$  が 1 6 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 9】 前記被覆層中に低抵抗物質を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 1 0】 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする、請求項 9 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 1 1】 前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 1 2】 前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子が S i 、 T i 、 A l のいずれかの酸化物であることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 1 3】 前記被覆層中の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の 5 % ～ 7 0 % の範囲であることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなる静電潜像現像剤。

【請求項 1 5】 感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記感光体の表面に形成される静電潜像を請求項 1 4 記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真法、静電記録法に用いられる二成分現像現像剤に用いられる

静電潜像現像用キャリア、それを用いた静電潜像現像剤、およびプロセスカートリッジに関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いるプリント装置は急速にカラー化が進み、また、そのプリント速度の高速化が進んでいる。

従来から、二成分現像法は高速なプリントに適し、非磁性トナーの取り扱いが容易なため、フルカラー画像の形成装置にも広く利用されてきた。しかし、フルカラープリント装置は装置内に複数の現像装置を備える必要があり、モノクロ機に比べ、装置が大型化し、重量が大きくなるなどの欠点があった。特に二成分現像装置は、一成分現像装置に比べ、トナーとは別に現像剤の収納容積と、その攪拌機構を具備する必要があり、現像ユニットの小型化のためには、現像剤量の少量化が必須であった。

#### 【 0 0 0 3 】

現像剤中のキャリアは現像装置内でトナーとの摩擦、スリーブやブレードなどの摺擦部材、規制部材やスクリーン、パドルなどの攪拌搬送部材により機械的な摩擦や衝撃を繰り返して受けている。現像剤を少量化することは、プリント枚数あたりのトナーとキャリアの摩擦機会の増加、キャリアが現像部を通過する頻度の増加を意味し、結果として現像ユニット内のキャリアの疲労が急速に進行する。

プリント速度の高速化も相まって、キャリアの耐久性、特にキャリア表層の被覆層の高い耐磨耗性とトナーや他部材によるキャリア表面の汚染（スペント）を防ぎながら、長期間に渡って、速やかな帯電性を維持することが以前にもまして重要になってきている。

#### 【 0 0 0 4 】

最近のデジタル複写機やプリンタでは負極性に帯電した感光体を用いて、ネガポジ現像を行なう場合が多く、負極性に帯電したトナーを用いる場合が多い。トナーを負に帯電するために、キャリア被膜中に塗料を含有する有機化合物を含有させる例が多く知られている。

たとえば、シリコン樹脂にアミノシランカップリング剤を混合して用いる例

や、ある種の酸アミドを内添する例、メラミン、グアナミンなどのアミノ化合物やその誘導体を内添する方法、アミノ基を有するアクリルの共重合体などを被覆層に用いる方法などである。

#### 【0005】

こうした窒素含有有機材料をコート材料として用いる例として、従来から、ポリアミドを用いる例が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、ナイロンに代表されるポリアミド樹脂は、一般にトナーに負帯電性を付与するには、好ましい材料であるが、その多くが溶媒溶解性に乏しいため、溶液を塗布するなど簡易な方法で層形成することが困難であったり、ポリアミド自体の耐磨耗性が充分でないなどの問題点もあった。

#### 【0006】

そこで、ポリアミドを溶媒可溶化して用いる例として、アミド結合の水素原子をアルコキシ化、アルコキシアルキル化して用いる例が開示され（例えば、特許文献1～6参照）、そうしたポリアミドを主鎖に有するグラフトポリマーを用いる例が開示されている（例えば、特許文献7、8参照）が、主成分にこうしたポリアミドを用いた被膜は被覆層の耐磨耗性において充分とはいえなかった。

#### 【0007】

また、N-メトキシメチル化ポリアミドを含有し、表面抵抗が $13\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが開示されており、ポリアミドを一部メトキシメチル化することによって、被覆層抵抗を低抵抗化することが示されている（例えば、特許文献9参照。）が、残留メトキシ基によるキャリアの低抵抗化はメトキシ基の高い水親和性によりもたらされるものであり、帯電量の環境変動性、現像剤帯電量の保存低下が大きいなどの不具合があった。

#### 【0008】

これらの問題を解決するために、N-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂を含有するコート剤が検討されているが、コーティング時にキャリア同士の凝集が起こりやすく、コート上がり品の製品収率が悪いという不具合があった。

## 【0 0 0 9】

## 【特許文献 1】

特開昭 4 9 - 1 1 5 5 4 9 号公報（第 1 頁左下欄第 3 行目～第 6 行目の特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 1 9 行目～左下欄第 1 6 行目）

## 【特許文献 2】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～末行目の特許請求の範囲第 1 項）

## 【特許文献 3】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 1 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～右上欄第 1 行目の特許請求の範囲第 1 項）

## 【特許文献 4】

特開平 4 - 1 8 8 1 6 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～第 7 行目の特許請求の範囲、第 3 頁右上欄第 6 行目～第 1 2 行目、第 3 頁右下欄第 4 行目～第 1 4 行目）

## 【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 2 0 1 8 9 4 号公報（第 2 頁第 1 欄第 1 行目～第 4 5 行目の特許請求の範囲）

## 【特許文献 6】

特許第 3 0 4 4 3 9 0 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 9 行目の請求項 1、第 3 頁第 5 欄第 8 行目～第 1 3 行目、第 3 頁第 6 欄第 2 行目～第 8 行目、第 3 頁第 6 欄第 1 9 行目～第 3 4 行目）

## 【特許文献 7】

特許第 2 8 3 5 9 7 1 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 頁第 1 1 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 5 欄第 4 1 行目～第 4 頁第 7 欄第 2 2 行目）

## 【特許文献 8】

特許第 2 8 3 5 9 7 2 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 1 0 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 6 欄第 1 3 行目～第 4 3 行目）

## 【特許文献 9】

特許第 0 2 9 3 2 1 9 2 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 9



行目の特許請求の範囲、第2頁第4欄第42行目～第3頁第6欄第7行目、第3頁第5欄第46行目～第6欄第35行目)

**【0010】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は上記の課題を解決することにある。

すなわち、長期に渡り安定した帯電付与能力を有し、かつ、被覆層の耐摩耗性や、磁性を有する微粉体と被覆層との接着性に優れ、コートキャリアの製品収率も高く、トナー組成物のスペントによる帯電変動のない静電潜像現像用キャリアを提供することにある。また、帯電性の環境変動、放置帯電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合のない、高信頼・高画質の画像を得ることができる静電潜像現像用キャリアを提供することにある。さらに、この静電潜像現像用キャリアを用いた静電潜像用現像剤、およびプロセスカートリッジを提供することにある。

**【0011】**

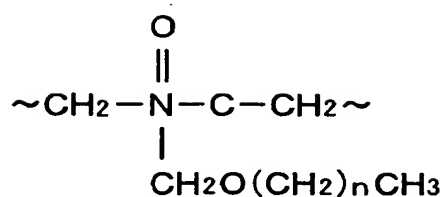
**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば下記の構成をもって、上記の目的が達成される。

(1) 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が(i) 下記一般式で表される繰り返し単位を含むN-アルコキシアルキル化ポリアミドと、(ii) 少なくともシラノール基およびまたは加水分解可能な基を有するシリコンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂との被覆混合物から得られる架橋縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

**【0012】**

## 【化 2】



$$n=1\sim 5$$

## 【0013】

これによりポリアミドの優れた正帯電性を有し、特に、シラノールを含有するシリコンとを用いることで優れた被覆層強度とスペント性に優れたキャリアを得ることが出来る。

さらに、前記一般式で表される  $n=1\sim 5$  の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂を用いると、凝集し難くなり、製品収率が良くなる。

## 【0014】

アルコール可溶性のポリアミド樹脂の場合、溶媒として用いる低級アルコールの比率が高いと、被膜形成時に、低級アルコールに溶解しているポリアミドがシリコンより先に、低温で析出し樹脂間で相分離が起きる。ポリアミド樹脂はもとも粘着性を有しているため、相分離するとキャリア粒子同士が凝集し、収率が悪くなる。

## 【0015】

しかし、前記一般式で表される、 $n=1\sim 5$  の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂を用いると、溶媒として高級アルコールが使用できるため、低温でのポリアミドの析出を防止でき、キャリアの凝集が起き難くなり、製品収率が向上する。

一般式の  $n$  を大きくすることによって、高級アルコールへの溶解性が高まり凝集し難くなるが、 $n$  が 6 以上になると、被膜が柔らかくなり削れ易くなるので、 $n=1\sim 5$  が好ましい。

## 【0016】

(2) 前記N-アルコキシアルキル化ポリアミドが、N-ブトキシメチル化ポリ

アミドであることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

$n=3$  の N-ブトキシメチル化ポリアミドとすることにより、収率が大幅に向上する。

(3) 前記ポリアミドがアルコキシ化率 20%~70% の N-アルコキシアルキル化ポリアミドであることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の静電潜像現像用キャリア。

【0017】

(4) 前記被覆混合物中に触媒として沸点が 100℃ 以上である固体有機酸を含有することを特徴とする、前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

被覆層の架橋温度において有効に作用する酸触媒を用いることで十分な架橋反応を行なうことができる。

(5) 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にメチロールメラミンを有することを特徴とする、前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

これにより、被覆層の帯電性を向上させ、かつさらに高い被覆層強度を得ることができる。

【0018】

(6) 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にメチロールベンゾグアナミンを有することを特徴とする、前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(7) 前記被覆混合物中に前記反応樹脂として更にフェノール樹脂を有することを特徴とする、前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

ポリアミドの一部に架橋構造を設けることにより、さらに磨耗性に優れた被覆層が得られる。

【0019】

(8) 印加電界 50 V/mm における電気抵抗率の  $\log R$  が 14 以上であり、250 V/mm における電気抵抗率の  $\log R$  が 16 以下であることを特徴とす

る、前記(1)～(7)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

これにより、帯電性の環境変動、現像剤の放置帯電量低下を抑制することができる。

#### 【0020】

(9) 前記被覆層中に低抵抗物質を含有することを特徴とする、前記(1)～(8)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(10) 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする、前記(9)に記載の静電潜像現像用キャリア。

これにより、任意な電気抵抗を得ることが可能となる。

(11) 「前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする、前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

被覆層の補強効果により、高い耐久性が得られる。

#### 【0021】

(12) 前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子がSi、Ti、Alのいずれかの酸化物であることを特徴とする、前記(11)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(13) 前記被覆層の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の5%～70%の範囲であることを特徴とする、前記(12)に記載の静電潜像現像用キャリア。

#### 【0022】

(14) 前記(1)～(13)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなる静電潜像現像剤。

(15) 感光体と、この感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、前記感光体の表面に形成される静電潜像を前記(14)記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について述べる。

本発明に用いられるポリアミドとしては、主鎖のアミド結合の水素原子をアル

コキシアルキル化した、溶媒可溶化ポリアミドを用い、該ポリアミドのアルコール溶液と、該ポリアミドと反応性を有する樹脂を1種もしくは複数種および必要に応じて架橋を促進する触媒を混合溶解して調製したコート液を磁性を有するキャリア芯材に塗布、乾燥し、加熱硬化することによって被覆層を形成する。ここでいうポリアミドとは、一般的な、ジカルボン酸とジアミンから得られるものや、各種のラクタムの開環縮重合によりなるポリアミドなどである。

#### 【0024】

ポリアミドのアルコキシメチル化の方法としては、たとえば蟻酸のようなポリアミド溶解可能な酸性雰囲気中、高級アルコールの存在下で、ホルマリンと反応させることにより行なう。

また、メタノールの存在下でホルマリンと反応させて製造したメトキシメチル化ポリアミドを、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、およびヘキシルアルコールなどを使用し、エーテル交換反応でメトキシ基、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基に替えたポリアミドを製造することも可能である。

#### 【0025】

こうして得られたアルコキシメチル化ポリアミドは、その反応比に応じて高級アルコールに対しても溶解性が向上するため、高級アルコールを使用して製造されたポリアミドは、シリコーンとの相分離を起こさず、凝集性の少ないキャリアを高収率で製造することが出来る。

また、該ポリアミドは未架橋の状態ではゴム弾性を示し、適当な酸触媒の存在下で加熱することにより、自己のアルコキシ基と主鎖のアミド結合の活性水素との間で縮合することにより、架橋し硬度が増す。これをシラノール縮合性シリコーンと混合して、キャリア被覆層として塗布し、同じく酸触媒の存在下で加熱することにより、シリコーンとポリアミド間の相互の架橋構造を有する被覆層が形成される。

#### 【0026】

本発明ではさらに、この被覆層中に金属酸化物粒子を混合せしめることにより

、その被覆層強度をいっそう強靱なものとする。被覆層中への金属酸化物粒子の導入は、たとえば、次のように行なう。

可溶化ポリアミドをアルコール中に、必要に応じて加熱しながら溶解する。また、必要に応じて、低級アルコールと高級アルコールを混合しても良い。

#### 【0027】

溶解した溶液に金属酸化物粒子を混合し、ホモジナイザーのような分散装置を用いて均一に分散する。

該分散溶液を別途用意したシラノール縮合性シリコンの非水溶媒溶液と混合、同様にホモジナイザーで攪拌し、適宜帯電調整剤、抵抗調整剤を混合し、キャリア芯材に塗布する。

#### 【0028】

ここで本発明に用いられるポリアミドの例を示すと、例えばジアミンとしては、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタジアミン、1, 2-プロパンジアミンなどの直鎖アルキルジアミン、分岐型アルキルジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、トルエン-2, 5-ジアミン、N-フェニル-p-フェニルジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルアミンなどの芳香族ジアミン、カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、マロン酸などの多価脂肪酸、芳香族ジカルボン酸、各種のアミノ酸などの縮重合体、これら複数種のモノマーからなる共重合体、また、各種のカプロラクタムの開環縮重合やアミノウンデカン酸などのアミノ酸の自己縮重合体、それら相互の共重合体などである。

#### 【0029】

ポリアミドの可溶化のためのアルキルアルコキシ化処理は、アミド結合の活性水素の置換率にして20～70mol%程度がよい。これより少ない場合には、アルコール可溶性が乏しく、被覆層形成時に析出したり、被覆層形成後に偏析するなどの不具合がある。70%より多いと、被覆層密度が低下し、磨耗性が悪化する。金属酸化物粒子を添加した場合においても同様である。

## 【0030】

被覆層の十分な硬化を行なうために、酸性下で加温することが好ましいが、用いる酸触媒としては有機物の固体酸をコート剤溶液に含有させることが好ましい。触媒の沸点が100℃以下では、被覆層乾燥時に触媒の蒸発を伴い、架橋形成のための追加熱によって被覆層の硬化が充分に行なうことができない。中でも二塩基酸以上の多価カルボン酸化合物は好ましく用いられる。

## 【0031】

酸触媒の例としては、乳酸、ラウリン酸、クロトン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、マレイン酸、イタコン酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの代表的な有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、次亜リン酸等の無機酸などを単独、もしくは、混合して用いることができるが、先の架橋反応を適切に進めるためには、少なくとも1種類の酸触媒が100℃以上の沸点を持つものを選択すればよい。

## 【0032】

本発明において使用する、N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂とは、ポリアミド中に有するアルコキシ基との縮合反応性を有するアルコール、アルキロール、カルボン酸や、活性水素を有するアミノ基などを有する樹脂をいう。代表的には熱硬化性を示す樹脂が用いられる。中でも、シリコーン樹脂はその被覆層強度とともに、得られる被覆層の表面エネルギーが低いことから、キャリアにトナーが付着、汚染する、いわゆるスペント性の抑制効果もあり、好ましく用いられる。

## 【0033】

用いるシリコーンとしては、シラノール基を有するシリコーン樹脂あるいは加水分解可能な基を有するシリコーン樹脂が用いられる。ここで言う加水分解可能な基とは、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など加水分解してシラノール基を生成し得る基である。

加熱によるシラノール基とポリアミドのアルコキシ基間の架橋とともに、ポリアミドの触媒として用いる有機酸とのエステルが生成し、残留の酸触媒による帯

電性の負極性化が抑制される。被覆層の帯電量制御、および被覆層強度の向上の目的で、他の架橋型樹脂を混合させることも可能である。なかでもヘキサメチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミンに代表される、各種のアルキロールメラミン、およびそのアルキルエーテルなどの誘導体は、被覆層強度と高い帯電量とを同時に得られるため、好ましく用いられる。

#### 【0034】

被覆層強度の向上の目的で、微量のフェノール樹脂を含有させることも好ましい。フェノール樹脂の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹脂中の2重量%以上10重量%以下であり、好ましくは4重量%～8重量%である。2重量%以下では被覆層強度の向上効果が得られず、10重量%を超える場合、フェノールの負帯電性により、経時的な帯電性の低下が見られる。

#### 【0035】

本発明に用いるアルコキシアルキル化ポリアミドは、非架橋状態ではその電気抵抗が低いため、画像形成時に地肌汚れや現像剤の帯電量の放置低下、温湿度による帯電量の変動などの不具合があるため、シリコン樹脂との架橋構造を形成するための加熱工程により、残留するアルコキシ成分を十分に分解する必要がある。加熱する温度は150℃～300℃が適当である。150℃よりも低いとシリコン樹脂、およびアルコキシアルキル化ポリアミドとの架橋が十分行われないう。また、300℃より高いと、アルコキシアルキル化ポリアミドの成分が炭化し、被膜全体の抵抗低下が起こるとともに、被膜強度が弱くなって、膜削れし易くなる。

こうして得られるキャリアの電気抵抗率は50V/mmにおけるLog Rが14以上17以下であり、250V/mmにおける電気抵抗率のLog Rが8以上16以下が好ましい範囲である。50V/mmにおける電気抵抗率のLog Rが14より小さいと放置時の帯電量低下が大きく、また、温湿度による帯電量の変動が大きい。また、250V/mmにおける電気抵抗率のLog Rが16より大きいと、連続印刷時にキャリアのチャージアップによる画像濃度の低下が生じ好ましくない。

#### 【0036】



キャリアの電気抵抗を適正にするために、キャリア被覆層中に導電性物質を含有させることが可能である。ここでいう導電性物質とは、公知の導電性材料を用いることができる。導電性物質の例としてはたとえば、導電性  $ZnO$ 、 $Al$  等の金属粉、各種の方法で作られた  $SnO_2$  及び種々の元素をドーピングした  $SnO_2$ 、ホウ化物、例えば  $TlB_2$ 、 $ZnB_2$ 、 $MoB_2$ 、炭化ケイ素及び導電性高分子（ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ（パラフェニレンスルフィド）、ポリピロール）などがあるが、最も好ましくは導電性のカーボンブラックである。なかでも、カーボンブラックは広範囲に抵抗値を得られるために好ましく用いられる。

#### 【0037】

また、先に記述したように、被覆層の補強の目的で被覆層中に他の硬質な微粒成分を含有させることができる。なかでも金属酸化物、無機酸化物粒子は均一な粒子径で、かつ被覆層の成分であるポリアミドと高い親和性が得られ、著しい被覆層の補強効果を示すため、好ましく用いられる。

こうした微粒子としては、従来公知の材料を単独、もしくは、混合して用いることが可能であり、代表的にはシリカ、酸化チタン、アルミナなどがある。

#### 【0038】

被覆層中に含有させる硬質微粒子の含有量として 5%～70% が好ましく、より好ましくは 2～40% の範囲である。含有量は用いる微粒子の粒子径、比表面積によって、適切に選ばれるが、5%未満では被覆層の耐磨耗効果が発現しにくく、70%を超えると、微粒子の脱離が生じやすくなる。

#### 【0039】

本発明で 사용할ことが出来るキャリア芯材は、重量平均粒径 10～100  $\mu m$  であって、例えば、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、ヘマタイト、 $Li$  系フェライト、 $Mn-Zn$  系フェライト、 $Cu-Zn$  系フェライト、 $Ni-Zn$  フェライト、 $Ba$  フェライトなどの、従来より公知のものが使用できる。

本発明の被覆樹脂の形成方法は、スプレードライ法、浸漬法、あるいはパウダーコーティング法など公知の方法が使用できる。

#### 【0040】

本発明の現像剤は、上記に述べたキャリアとトナーとから本質的に構成される

。

本発明の現像剤に使用されるトナーとしては、バインダー樹脂としての熱可塑性樹脂を主成分とし、着色剤、微粒子、そして帯電制御剤、離型剤等を含むものである。また、一般公知の粉碎法、重合法等の各種のトナー製法により作製されたトナーを用いることができる。

#### 【0041】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-*o*-クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0042】

ポリエステル樹脂としては、アルコールと酸との重縮合反応によって得られ、例えばアルコールとしては、ポリエチレングリコール、ジエチルグリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘ

キサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3～22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価のアルコール単量体、その他の2価のアルコール単量体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラール、1, 4-サルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の3価以上の高級アルコール単量体を挙げることもできる。

#### 【0043】

また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3～22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸からの二量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボン酸-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体、これらの酸の無水物等の3価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることもできる。

#### 【0044】

さらにエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物等があり、例えば、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369（以上、三井石油化学工業社製）、エポトートYD-01

1、YD-014、YD-904、YD-017（以上、東都化成社製）、エポコート1002、1004、1007（以上、シェル化学社製）等の市販のものがある。

#### 【0045】

着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔料など、従来公知の染顔料を単独あるいは混合して使用し得る。

#### 【0046】

また、トナーは、通常使用されるトナーと同様に摩擦帯電性を制御する目的で含有せしめる薬剤を含有していても何ら不都合はない。そうした、いわゆる極性制御剤としては、例えばモノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe、Zn等の金属錯体等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。カラートナーに使用される極性制御剤は無色であることが必要であり、極性を有するポリマー型の極性制御性物質は好ましく用いられる。

#### 【0047】

本発明に使用されるトナーには流動性改質剤を添加することができる。流動性改質剤の例としては、有機樹脂微粒子、金属石鹸など、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤、或いは酸価セリウム、炭化ケイ素などの研磨剤、一般に流動性改質の目的に用いられる公知の金属酸化物、代表的には酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの酸化金属微粒子、およびその表面を疎水化した粒子などである。これらのいずれの微粉末もその表面を疎水化することは流動性の面で優れた効果をもたらす。表面を疎水化処理するためには、例えば、シランカップリング剤やシリル化剤として一般に知られる珪素化合物を粒子表面と接触、反応させることができる。

#### 【0048】

疎水化剤としては例えばクロロシラン類としては代表的にトリクロロシラン、

メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、プロピルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、トリプロピルクロロシランなどアルキルクロロシラン、フェニルクロロシランなど。そのフッ素置換体としてフルオロアルキルクロロシラン、パーフルオロアルキルクロロシランの類。シリルアミン類としては、代表的にヘキサメチルジシラザン、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシランなど。シリルアミド類としては、代表的にN、O-ビストリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミドなど。また、アルコキシシラン類として、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルアルコキシシラン、エチルジアルコキシシラン、ジエチルアルコキシシラン、トリエチルアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン、トリプロピルアルコキシシランなど、アルキルクロロシランや、フェニル基を有するフェニルアルコキシシランなど。また、そのフッ素置換体としてフルオロアルキルアルコキシシランの類、パーフルオロアルキルアルコキシシランの類、シリコンオイルとして、ジメチルシリコンオイル、およびその誘導体、フッ素置換体、ジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンなどシロキサンの類など、一般公知の疎水化剤として用いられ化合物が使用できる。

#### 【0049】

また、本発明のプロセカートリッジは、現像剤として本発明の現像剤を使用する点に特徴があり、その他は従来の構成を採用することができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はここに例示される実施例に限定されるものではない。

##### <製造例>

##### 製造例 1

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T、メ

トキシメチル基の置換率 3 0 %) を、イソプロピルアルコールを使用してエーテル交換反応を充分に行い、プロポキシメチル化ポリアミド (イソプロポキシメチル基の置換率 2 8 %) を作成した。このプロポキシメチル化ポリアミド 1 0 部 (固形分 2 0 % のメタノール溶液) と、シラノール含有メチルシリコーン樹脂 (S i O H 含有量 1 重量 %、MW 1 5 0 0 0) の固形分濃度 2 0 w t % トルエン溶液を固形分量 1 0 部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いて p H 4 とし、5 0 °C にて 3 時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック (B P 2 0 0 0) 5 部を加え、さらに、イソプロピルアルコール 8 0 部、トルエン 8 0 部にて希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して 5 部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にて重量平均粒径  $3.5 \mu\text{m}$  のフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコーン樹脂混合皮膜を設けた。得られた粉体は、2 1 0 °C にて 2 時間加熱乾燥し、皮膜厚さ  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア A を得た。

#### 【0 0 5 1】

上記キャリア抵抗率は、次の方法により、測定することができる。

図 1 に示すように、電極間距離 2 mm、表面積  $2 \times 4 \text{ cm}$  の一対の平行平板電極 (1 2 a)、(1 2 b) を収容したフッ素樹脂製容器からなるセル (1 1) にキャリア (1 3) を充填し、両極間に 1 0 0 V の直流電圧を印加し、ハイレジスタンスメーター 4 3 2 9 A (横川ヒューレットパッカード株式会社製) にて直流抵抗を測定し、電気抵抗率  $\text{Log } R \cdot \Omega \text{ cm}$  を算出する。印加電圧は 1 0 0 V および 5 0 0 V における抵抗率を測定した。

#### 【0 0 5 2】

このキャリアの電気抵抗率の  $\text{Log } R$  は  $14.3 \Omega \text{ cm}$  (5 0 V/mm)、 $13.6 \Omega \text{ cm}$  (2 5 0 V/mm) であった。

また、キャリアの収率は、目開き  $63 \mu\text{m}$  のメッシュふるいに作成したキャリアを入れ、これを振動式篩分け器にかけて篩分けし、メッシュを通過したものの割合を測定した。

このキャリアの収率は、8 2 % であった。

#### 【0 0 5 3】

## 製造例 2

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）を、イソブチルアルコールを使用してエーテル交換反応を充分に行い、ブトキシメチル化ポリアミド（ブトキシメチル基の置換率 28%）を作成した。このブトキシメチル化ポリアミド 10 部（固形分 20% のメタノール溶液）と、シラノール含有メチルシリコーン樹脂（SiOH 含有量 1 重量%、MW 15000）の固形分濃度 20 wt% トルエン溶液を固形分量 10 部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いて pH 4 とし、50℃にて 3 時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック（BP2000）5 部を加え、さらに、イソブチルアルコール 80 部、トルエン 80 部にて希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して 5 部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にて重量平均粒径 35  $\mu\text{m}$  のフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコーン樹脂混合皮膜を設けた。得られた粉体は、210℃にて 2 時間加熱乾燥し、皮膜厚さ 0.6  $\mu\text{m}$  のキャリア B を得た。

## 【0054】

製造例 1 と同じ方法でキャリアの電気抵抗率  $\text{Log } R \cdot \Omega \text{ cm}$  を算出した。印加電圧は 100 V および 500 V の値は、それぞれ、14.2  $\Omega \text{ cm}$  (50 V/mm)、13.3  $\Omega \text{ cm}$  (250 V/mm) であった。

また、キャリアの収率は、目開き 63  $\mu\text{m}$  のメッシュふるいに作成したキャリアを入れ、これを振動式篩分け器にかけて篩分けし、メッシュを通過したものの割合を測定した。

このキャリアの収率は、94% であった。

## 【0055】

## 製造例 3

製造例 1 において、用いるシリコーン樹脂を SiOH 含有量 6 重量%、分子量 MW 5000 のメチルフェニルシリコーン樹脂とする以外はすべて同様にして皮膜厚さ 0.6  $\mu\text{m}$  のキャリア C を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log } R$  14.2  $\text{cm}$  (50 V/mm)、13.2  $\Omega \text{ cm}$  (250 V/mm) であった。

このキャリアの収率は、83% であった。

## 【0056】

## 製造例 4

製造例 3 において、プロポキシメチル化ポリアミド固形分 7 部、シラノール型メチルフェニルシリコーン樹脂の固形分 13 部とする以外は全て同様にして皮膜厚さ  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア D を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 15.2 \Omega\text{cm}$  ( $50 \text{ V/mm}$ )、 $14.7 \Omega\text{cm}$  ( $250 \text{ V/mm}$ ) であった。

このキャリアの収率は、84% であった。

## 【0057】

## 製造例 5

製造例 3 において、プロポキシメチル化ポリアミド固形分 13 部、シラノール型メチルフェニルシリコーン樹脂の固形分 7 部とする以外は全て同様にして皮膜厚さ  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア E を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 14.1 \Omega\text{cm}$  ( $50 \text{ V/mm}$ )、 $13.0 \Omega\text{cm}$  ( $250 \text{ V/mm}$ ) であった。

このキャリアの収率は、83% であった。

## 【0058】

## 製造例 6

製造例 3 において、さらにヘキサブトキシメチル化メラミン、トルエン、ブタノール混合溶液の固形分量 2 部相当を添加し、同様に皮膜を形成して皮膜厚さ  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア粒子 F を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 15.1 \Omega\text{cm}$  ( $50 \text{ V/mm}$ )、 $13.3 \Omega\text{cm}$  ( $250 \text{ V/mm}$ ) であった。

このキャリアの収率は、81% であった。

## 【0059】

## 製造例 7

製造例 3 において、さらにテトラブトキシメチル化ベンゾグアニミンのトルエン、ブタノール混合溶液の固形分量 2 部相当を添加し、同様に皮膜を形成して皮膜厚さ  $0.6 \mu\text{m}$  のキャリア粒子 G を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 15.2 \Omega\text{cm}$  ( $50 \text{ V/mm}$ )、 $13.6 \Omega\text{cm}$  ( $250 \text{ V/mm}$ ) であった。

このキャリアの収率は、83% であった。



## 【0060】

## 製造例 8

製造例 5 において、クエン酸（製造例 1 参照）に代えてアジピン酸を用いる以外はすべて同様にしてキャリア H を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\log R$  14.6  $\Omega \text{ cm}$  (50 V/mm)、14.1  $\Omega \text{ cm}$  (250 V/mm) であった。

このキャリアの収率は、80% であった。

## 【0061】

## 製造例 9

製造例 6 において、コート液に疎水性シリカ R972 の 20 部を添加し、ホモジナイザーで 20 分間分散して得られたコート液を用いて、皮膜を形成する以外はすべて同様にしてキャリア I を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\log R$  14.9  $\Omega \text{ cm}$  (50 V/mm)、14.3  $\Omega \text{ cm}$  (250 V/mm) であった。

このキャリアの収率は、81% であった。

## 【0062】

## 製造例 10

製造例 7 において、コート液にさらに粒子径 0.3 ミクロンのアルミナ微粒子 10 部を添加し、これをホモジナイザーで同様に分散して得られたコート液を用い、皮膜を形成する以外はすべて同様にしてキャリア J を得た。このキャリアの電気抵抗は  $\log R$  15.1  $\Omega \text{ cm}$  (50 V/mm)、13.4  $\Omega \text{ cm}$  (250 V/mm) であった。

このキャリアの収率は、84% であった。

## 【0063】

## 製造例 11

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）10 部（固形分 20% のメタノール溶液）と、シラノール含有メチルシリコン樹脂（SiOH 含有量 1 重量%、MW15000）の固形分濃度 20 wt% トルエン溶液を固形分量 10 部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いて pH 4 とし、50℃ にて 3 時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック（BP2000）5 部を加え、さらに、アセトン 80 部、トルエン 80 部にて希釈

した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して5部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にてフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコン樹脂混合皮膜を設けた。得られた粉体は、210℃にて2時間加熱乾燥し、皮膜厚さ0.6 μmのキャリアKを得た。

このキャリアの電気抵抗率のLog Rは14.3 Ωcm (50 V/mm)、13.5 Ωcm (250 V/mm)であった。

このキャリアの収率は、55%であった。

#### 【0064】

##### 製造例12

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）を、n-オクチルアルコールを使用してエーテル交換反応を充分に行い、オクチルオキシメチル化ポリアミド（オクチルオキシメチル基の置換率27%）を作成した。このオクチルオキシメチル化ポリアミド10部（固形分20%のn-オクチルアルコール溶液）と、シラノール含有メチルシリコン樹脂（SiOH含有量1重量%、MW15000）の固形分濃度20wt%トルエン溶液を固形分量10部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック（BP2000）5部を加え、さらに、n-オクチルアルコール80部、トルエン80部にて希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して5部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にて重量平均粒径35 μmのフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコン樹脂混合皮膜を設けた。得られた粉体は、210℃にて2時間加熱乾燥し、皮膜厚さ0.6 μmのキャリアLを得た。

このキャリアの電気抵抗率のLog Rは14.5 Ωcm (50 V/mm)、13.6 Ωcm (250 V/mm)であった。

このキャリアの収率は、93%であった。

#### 【0065】

##### 製造例13

製造例1において、シリコン樹脂を用いない以外はすべて同様にしてキャリ

アMを得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 13.8 \Omega \text{ cm (50 V/mm)}$ 、 $12.5 \Omega \text{ cm (250 V/mm)}$  であった。

このキャリアの収率は、65%であった。

#### 【0066】

##### 製造例 14

製造例 1 において、210℃での追加熱をせずに、キャリア粒子を得た。このキャリアNの電気抵抗は  $\text{Log R } 10.4 \Omega \text{ cm (50 V/mm)}$ 、 $8.3 \Omega \text{ cm (250 V/mm)}$  であった。

このキャリアの収率は、85%であった。

#### 【0067】

##### 製造例 15

製造例 1 のプロポキシメチル化ポリアミド 10 部、レゾール型フェノール樹脂（住友ベークライト、PR51283）の固形分 2 部をメタノール 80 部に溶解し、さらに酢酸を用いて pH 4 とし、50℃にて 3 時間還流した。この溶液の固形分量に対してカーボンブラック（BP2000）5 部、疎水性シリカ微粒子（R9725 部、日本アエロジル社）を加え、さらに、イソプロピルアルコール 80 部、アセトン 80 部で希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。以下、製造例 1 と同様にしてキャリアOを得た。このキャリアの電気抵抗は  $\text{Log R } 13.5 \Omega \text{ cm (50 V/mm)}$ 、 $13.0 \Omega \text{ cm (250 V/mm)}$  であった。

このキャリアの収率は、80%であった。

#### 【0068】

##### 実施例 1

製造例 1 で作成したキャリアA93 部と IPSIO Color 8000 用黒トナー 7 部を混合し、現像剤とし、これを IPSIO Color 8000 に装填して、画像面積率 12%、文字画像チャートを用いて 10 万枚の連続プリント試験を行なった。

試験開始時、および、連続プリント終了時の現像剤を少量抜き出し、この現像剤中のキャリアの帯電量を測定した。また、10 万枚プリント終了時の画像の地

肌汚れ、現像剤の帯電量を同様に評価した。

現像剤の帯電量は、現像装置のスリーブ上から少量の現像剤を採取し、公知のブローオフ法に基づいて行なった。

#### 【0 0 6 9】

初期キャリア、および10万枚プリント後の膜厚みの測定は、キャリアを破碎し、走査型電子顕微鏡で観察して求めた。磨耗率は、次式で算出した。

磨耗率 (%) =  $100 \times (\text{初期膜厚} - \text{10万枚プリント後の膜厚}) / \text{初期膜厚}$   
地肌汚れの評価は目視評価で4段階の評価とした。

被覆層均一性は、SEM観察像から目視評価し、4段階で評価した。

スペント量は、現像剤から分離したキャリア1gをMEK、トルエンの1:1混合溶液10gに溶解し、その上澄み液を透明ガラスセルに入れ、分光光度計にて320nm～700nmの波長に対する透過率を測定し、各波長に対する透過率 (%) の平均値を算出した。ただし、混合溶媒の平均透過率を100%とした。

評価結果を表1に示す。表中記載の記号は◎：大変良好、○：良好、△：若干不良、×：不良（×は許容不可のレベル）の4段階とした。

#### 【0 0 7 0】

実施例2～10、比較例1～4

実施例1においてキャリアAに換えてキャリアB～Qをそれぞれ用いて（表1参照）、同様に現像剤とし、画像評価を行なった。結果を同様に表1に示す。

#### 【0 0 7 1】

【表1】

	使用 キャリア	キャリア 製品収率 (%)	初期現像剤 帯電量 ( $-\mu\text{C/g}$ )	初期地肌 汚れ	連続プリント後 現像剤帯電量 ( $-\mu\text{C/g}$ )	連続プリント後 地肌汚れ	40°C・90%Rh 下 帯電量 ( $-\mu\text{C/g}$ )	被覆層 磨耗率 (%)	1週間放置後 現像剤帯電量 ( $-\mu\text{C/g}$ )	スペント量 (%)	被膜層の 均一性
実施例1	キャリアA	82	27.9	◎	22.0	○	21.6	23	23.1	84.1	○
実施例2	キャリアB	94	26.3	◎	22.4	○	20.3	24	21.5	85.2	◎
実施例3	キャリアC	83	26.2	◎	21.0	○	13.7	15	17.0	82.0	○
実施例4	キャリアD	84	20.1	○	16.0	○	15.1	16	15.0	85.6	○
実施例5	キャリアE	83	29.6	◎	23.7	○	20.3	17	23.5	84.7	○
実施例6	キャリアF	81	34.1	◎	30.6	○	25.1	10	23.6	86.3	○
実施例7	キャリアG	83	32.1	◎	27.0	○	20.9	12	19.3	85.1	○
実施例8	キャリアH	80	29.4	○	27.3	○	24.8	9	22.0	84.5	○
実施例9	キャリアI	81	27.0	○	29.3	◎	23.2	5	21.6	83.7	○
実施例10	キャリアJ	84	29.7	◎	30.2	◎	25.5	3	25.1	86.9	○
比較例1	キャリアK	55	26.3	◎	18.7	○	18.6	21	15.9	82.7	×
比較例2	キャリアL	93	25.0	○	11.2	×	22.4	58	21.6	39.4	◎
比較例3	キャリアM	65	22.8	○	14.6	×	6.3	76	9.8	63.0	△
比較例4	キャリアN	85	23.5	△	9.1	×	2.1	82	6.2	35.1	○
比較例5	キャリアO	80	16.4	○	10.3	×	8.3	13	8.9	68.6	○

## 【0072】

## 【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によると、高級アルコールに可溶なアルコキシアルキル化ポリアミドおよびそれと相互に反応性を有する樹脂を用いることにより高収率で被覆層を設けたキャリアを得ることができ、しかもその被覆層により帯電性、磨耗性に優れたキャリアが提供される。さらに、用いる樹脂をシラノールおよびまたは加水分解可能な基を有するシリコーン樹脂とし、コート後の加温工程で触媒を作用させることにより、帯電の耐久性、使用環境による変化を低減することが可能となり、信頼性に優れ、さらに生産性向上が可能なキャリアを提供できるという優れた効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

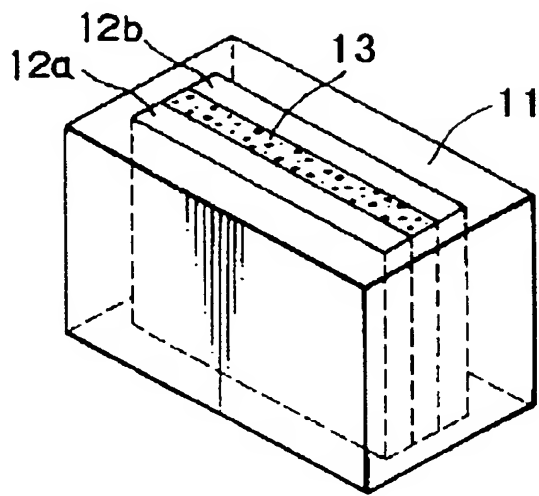
製造例1で使用したキャリアの抵抗率の測定装置の説明図である。

## 【符合の説明】

- 11      セル
- 12 a、12 b      平行平板電極
- 13      キャリア

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡り安定した帯電付与能力を有し、かつ、被覆層の耐摩耗性や、磁性を有する微粉体と被覆層との接着性に優れ、コートキャリアの製品収率も高く、トナー組成物のスペントによる帯電変動のない静電潜像現像用キャリアを提供すること。

【解決手段】 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が (i) N-アルコキシアシル化ポリアミドと、(ii) 少なくともシラノール基および／または加水分解可能な基を有するシリコンを含む 1 種類以上の該 N-アルコキシアシル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂との被覆混合物から得られる架橋縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 2 3 6 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー